

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-57547

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)3月24日

C 07 C 149/23

7188-4H

149/24

7188-4H

149/41

7188-4H

149/42

7188-4H

C 08 K 5/20

CAF

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 4 (全11頁)

⑥ 発明の名称 老化防止剤および老化防止剤を含有する重合体

⑦ 特 願 昭60-179513

⑧ 出 願 昭60(1985)8月16日

優先権主張 ⑨ 1984年8月18日 ⑩ 西ドイツ(DE) ⑪ P3430510.6

⑫ 発 明 者 ハンス・ヨゼフ・バイ シュ
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ブランデンブルガーシュトラッセ 28⑬ 発 明 者 ヨゼフ・ビツテ
ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ハーファークンツ 10⑭ 発 明 者 ゴルト・スゼンチバニ
イ
ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクゼン・カルル・ルンプフ・シュトラッセ 9⑮ 出 願 人 バイエル・アクチエン
ゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番地なし)

⑯ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

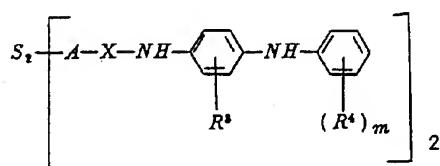
明 細 書

1 発明の名称

老化防止剤および老化防止剤を含有する重合体

2 特許請求の範囲

1. 下記の一般式

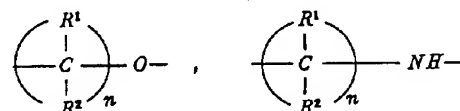
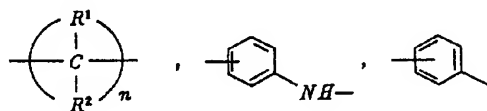


式中、

 R^3 は H もしくは CH_3 を表わし、

R^4 は H、炭素数 1~12 のアルキル、炭素数 1~4 のアルコキシ、炭素数 1~12 のアルキルアミノ、炭素数 17~18 のアラルキルアミノ、アリールアミノもしくは炭素数 7~20 のアラルキルを表わし、

A は以下の構造



のうちの一つを有する、二重に結合された基を表わし、

X は、これが炭素原子に結合されている時は単結合もしくは ---CO--- を表わすことができるが、これがヘテロ原子に結合されている時は ---CO--- のみを表わし得るものとし、

R^1 および R^2 は H もしくは炭素数 1~4 のアルキルを表わし、

m は 1 もしくは 2 を表わし、そして

n は 1 乃至 12 までの整数を表わす、

に相当する化合物。

2. 特許請求の範囲第 1 項記載の化合物にし

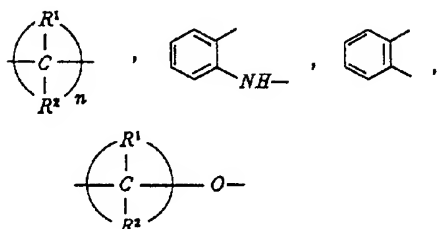
て、

式中、

R^3 はHを表わし、

R^4 はH、炭素数1～12のアルキル、炭素数1～4のアルコキシもしくは炭素数7～20のアラルキルを表わし、

Aは以下の諸式



のうちの一つのものに相当する二重に結合された基を表わし、

R^1 および R^2 はHもしくは CH_3 を表わし、

Xは $-CO-$ を表わし、

mは1もしくは2を表わし、そして

nは1乃至5までの整数を表わす、

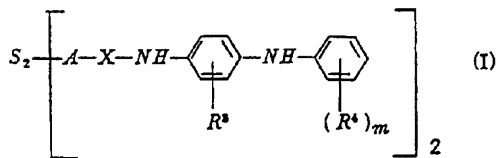
ことからなる化合物。

体。

7. 特許請求の範囲第1項記載の化合物0.2乃至10重量%を含有することからなる特許請求の範囲第4項記載のポリマー。

3 発明の詳細な説明

本発明は、下記式I



式中、

R^3 はH、 CH_3 を表わし、

R^4 はH、炭素数1～12のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、炭素数1～12のアルキルアミノ、炭素数7～18のアラルキルアミノ、アリールアミノもしくは炭素数7～20のアラルキルを表わし、

Aは

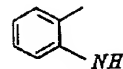
3. 特許請求の範囲第1項記載の化合物にして、

式中、

R^3 はHを表わし、

R^4 は炭素数7～13のアラルキルを表わし、

Aは $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-O-$ 、



を表わし、

Xは $-CO-$ を表わし、

mは1もしくは2を表わし、そして

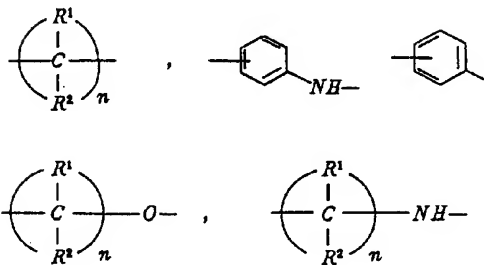
nは1乃至5までの整数を表わす

ことからなる化合物。

4. 特許請求の範囲第1項記載の化合物を含有するポリマー。

5. 特許請求の範囲第1項記載の化合物を含有する、ゴムおよびゴムの加硫体。

6. 特許請求の範囲第1項記載の化合物を含有する、ニトリルゴムおよびニトリルゴムの加硫



なる構造を有する二重に結合された基を表わし、

Xは、これが炭素原子に結合されている時は単結合もしくは $-CO-$ を表わすことができるが、これがヘテロ原子に結合されている時は $-CO-$ のみを表わし得るものとし、

R^1 および R^2 はHもしくは炭素数1～4のアルキルを表わし、

mは1もしくは2を表わし、そして

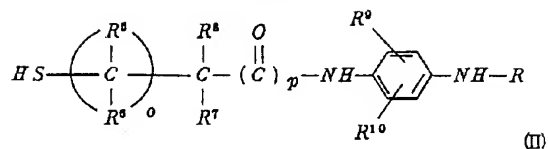
nは1乃至12までの整数を表わす、

に相当する化合物、これらのものの製造、および老化防止剤 (age resister) としてこれらの化合物を含有するポリマーに関する。

ポリマー類は、光、空気および熱の作用によって急激に変成され、分解および架橋プロセスのために、それらのものの有利な用途特性を失う。従って、これらのものの寿命をかなりの量だけ高めるために、老化防止剤がポリマーに加えられる。しかし、老化防止剤の添加は、老化防止剤を抽出することができ、かくてその保護機能をかなり阻害し、乃至は破壊しさえする媒体に、かかるポリマーから製造された用途物品が接触することになる場合は、多くの場合、十分なものでなくなる。老化防止剤がポリマーから移動し、滲出することともまた知られている。

かかる場合に老化防止剤をポリマーに結合させること、或いはポリマー性の老化防止剤を使用することが提案されてきた。

即ち、ドイツ特許公開第2 735 178号に従い、下記的一般式



式中、

R は炭素数 1～4 のアルキルによって場合により置換されたフェニルを中でも表わすことができ、

$R^6 \sim R^{10}$ は H もしくは炭素数 1～5 のアルキルを表わし、

p は 0 もしくは 1 を表わし、そして

o は 0 乃至 12 までの値を有する、

に相当する老化防止剤が、ポリマー鎖に結合される。

これらの老化防止剤が少なくとも一部はポリマーに固定され、抽出によって引き起される老化に対して、或る一定の限定された保護作用を提供することは判るが、老化防止剤でこの方法で処理されたポリマーは、化学的に固定されないジスチ

リルジフェニルアミンの如きアミン類に基づく老化防止剤を用いて得られるよりも、極めて少ない耐老化性しか有さない。

別の欠点は、これらのものがスコーチング時間を制限し、従って、これらのものを含有するポリマー化合物を加工するために得ることのできる時間を制限する点である。

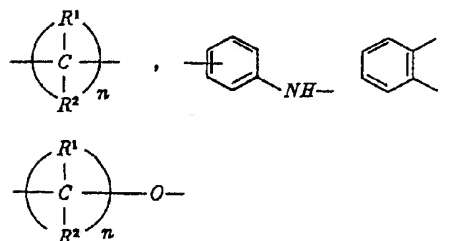
十分な保護作用を提供し、抽出の条件のもとで有効であり続けるべくポリマーに結合されることができるとともに、十分な長さの加工時間を確実にとれるような老化防止剤を提供することが、本発明の目的であった。

この問題は、上記の式 I に相当する化合物にして、式中、諸記号が好ましくは以下の意味：

$R^3 = H$

$R^4 = H$ 、炭素数 1～12 のアルキル、炭素数 1～4 のアルコキシもしくは炭素数 7～20 のアラルキル、

A = 以下の諸式



のうちの一つのものに相当する二価の基、

R^1 および $R^2 = H$ もしくは CH_3 、

$X = -CO-$ 、

m = 1 もしくは 2、そして

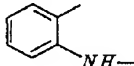
n = 1 乃至 5 までの整数、

を有することからなる化合物によって解決され、

以下のものが殊に好ましい：

$R^3 = H$

$R^4 =$ 炭素数 7～13 のアラルキル、

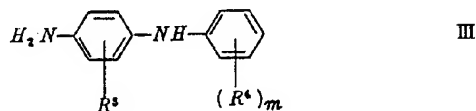
A = $(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_n-O$ 、

X = CO、

$m = 1$ もしくは 2 、そして

$n = 1$ 乃至 5 までの整数。

本発明に従う化合物は種々の方法によって製造し得る。第一の方法に従うと、下記式 III

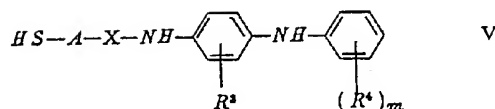


に相当する 4-アミノ-ジフェニルアミン誘導体を、下記式 IV



に相当する化合物と反応させるが、両式中、 R^3 、 R^4 、 m 、 A および X は上記の意味を有するものとし、 Y は Cl もしくは OR^5 を表わすものとして、ここで R^5 は H 、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキルもしくはアリアルを意味するものとする。

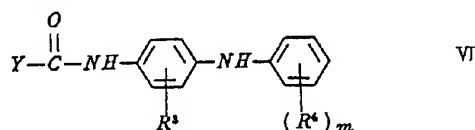
本発明に従う化合物は、また、下記式 V



に相当するメルカプト化合物の酸化によっても製造し得る。

メルカプト化合物の酸化は、ハロゲン類、過酸化物類もしくは大気酸素を使用して、公知の方法によって行なわれる。

別の方法に従うと、下記式 VI



に相当する化合物を、下記式 VII



に相当する化合物と、 $2 : 1$ のモル比で反応させる。

本発明に従う化合物は、場合により吸着剤の存

在下で、再結晶によって精製し得る。多くの場合、この段階は不必要であり、粗製生成物が使用される。

式 (I) に相当する新規な老化防止剤は、種々の方法によってポリマーに結合させることができ、即ち、下記のモノマーのラジカル重合の際中に、好ましくは仕上げられたポリマーに付加させることにより、但し最も好ましくはポリマーの硬化および加硫の間に結合させることができる。

これらの反応は、化合物 I の存在下で、溶媒無しか或いは乳液、溶液もしくは分散液の形で、公知の方法によって行なわれ、硬化もしくは加硫は、普通の条件のもとで、公知の加硫系 (curing and vulcanization systems) の存在下で行なわれる。使用される老化防止剤の量は、ポリマーを基準として、 0.2 乃至 1.0 重量%、好ましくは 0.5 乃至 5 重量%の範囲とする。

本発明に従う老化防止剤 I は、また、分子量 1

0.00 乃至 $30,000$ (数平均)、好ましくは 2000 乃至 $20,000$ を有するポリマーに対しては高濃度で加え、ポリマーがこれに対して結合された老化防止剤を 10 乃至 60 重量%、好ましくは 15 乃至 50 重量%含有するようにすることもできる。この種の化合物を、次に、高分子量ポリマーに加え、そして再び、抽出によって除去することが困難な、耐移動性の有効なポリマー老化防止剤を生成する。これらのものは、高分子量ポリマーに、得られる全体のポリマーが上記の濃度の老化防止剤を含有するようになる量だけ加えられる。この目的のために、老化防止剤を化学的に結合された形で含有する低分子量ポリマーを、高分子量ポリマーを基準として 1 乃至 25 重量%、好ましくは 4 乃至 20 重量%の量だけ使用する。

次のものが、かかる付加反応に好適な低分子量ポリマーの例である：ポリブタジエン類、ポリイソプレン類、フタジエンおよび／もしくはイソプ

レンと、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、 α -メチルスチレン、ビペリレン、ヘキサジエン-(1, 3)、エチレン、プロピレンおよびビニルアセテートとのコポリマー類。

ポリマーへの老化防止剤の付加は、ラジカル条件下、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシドもしくはアゾイソブチロニトリルの如き公知のラジカル開始剤の存在下で行なわせることができるが、これは、100℃以上の温度、好ましくは120乃至300℃、最も好ましくは140乃至280℃に加熱することのみによって純粋に行なわせるのが好ましく、かかる付加反応が円滑に高収率で進行する。

この新規な老化防止剤は、広い範囲のゴムおよびプラスチックに好適であり、殊に、ゴム、例えば、ブタジエン、イソプレン、ビペリレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエンの如き1, 3-ジエン類のポリマーおよびこれらのもの

とスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、アクリル酸、アクリル酸エステルの如きビニルモノマー類およびアミド類、アクリロニトリル、エチレン、プロピレンもしくはビニルアセテートとのコポリマー類に好適であり、また、ポリアルケナマー類、例えばシクロペンテンもしくは1, 5-シクロオクタジエンから得られるものに対して、および1-オレフィン混合物、例えば孤立された二重結合を有する、エチレン/プロピレンもしくはエチレン/プロピレン/ジエン混合物から得られるポリマーに対しても好適である。この種のポリマーは、ラジカル重合、配位重合、複分解重合もしくはイオン重合によって生成することができたものである。

かかるポリマーの例は、BR、天然ゴム、SBR、NBR、EPDMおよびCR、およびポリペンテナマー類であり、また、低い二重結合含有率を有するポリエチレン、ポリプロピレンもしくは

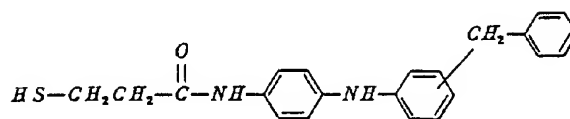
ポリスチレン、およびABSもしくはポリスチレン、ポリエチレンもしくはポリプロピレンの如き单相および多相のポリマー混合物であるが、二重結合を含有するポリマーが好ましい。

老化防止剤がニトリルゴムにおいては殊に有効である。

ゴムは加硫させることができる。

破壊時の伸びの更なる改善は、ゴム固体含有量を基準として5乃至15重量%のオリゴマー性のチオエーテル類、例えばバイエル、アー・ゲー、(Bayer AG)、リバークセン (Leve rkusen) のバルカノール (Vulkanol) 85の如きエーテルチオエーテル類の添加によって達成し得る。

実施例1

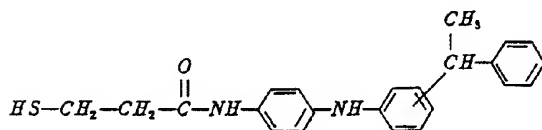


a) ベンジルアルコール216g (2モル) を、4-アミノジフェニルアミン184g (1.0モル) および酸で活性化された酸性白土 (Fuller's earth) 20gの混合物に、200℃で窒素雰囲気下で、1時間かけて、攪拌しながら滴下して加えた。温度を更に3時間の間200℃に保持し、トルエンで希釈した後に圧力フィルター (pressure filter) を通して反応混合物を濾過し、濾液を蒸発によって濃縮し、未反応出発材料を減圧下で蒸別し、そして最後に、ベンジル置換された4-アミノジフェニルアミンの他に少量のジベンジル置換された化合物を含有する分画280gを、230~260℃/0.6~1.0mbarで留去させた。



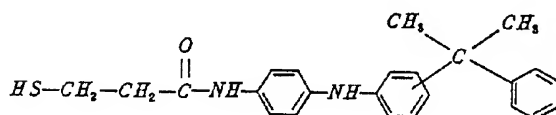
b) 1 a から得られた生成物 137 g (約 0.5 モル)、 β -メルカプトプロピオン酸 53 g (0.5 モル) およびキシレン 250 ml の混合物を、それ以上水が分離されなくなるまで、窒素雰囲気下で攪拌しながら、水分離器 (water separator) 中で還流下で沸騰させた。全体で 7.3 ml の水を分離し去ることができた。溜温度 (sump temperature) 175℃/10 mbar まで蒸発させることによって溶液を濃縮し、かくてキシレンおよび未反応メルカプトプロピオン酸を含まないものとした。SH 含有率 8.4% を有する褐色の樹脂 158 g、即ち計算値の 92% のものが得られた。

実施例 2

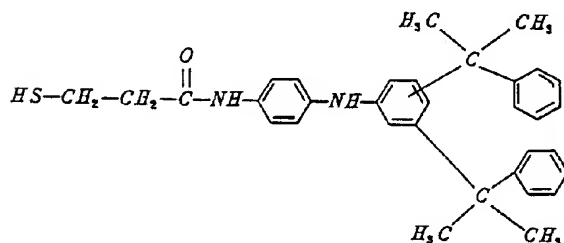


を有する褐色の樹脂 176 g が得られた。

実施例 3



および



a) α -メチルスチレン 1025 g (8.7 モル) を、4-アミノジフェニルアミン 800 g (4.35 モル) および酸で活性化された酸性白土 80 g の混合物に、200℃で窒素雰囲気下

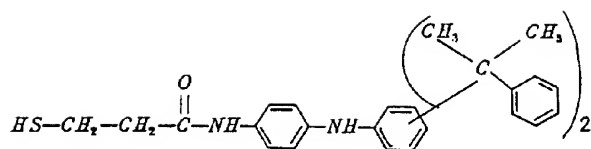
a) スチレン 208 g (2.0 モル) を、4-アミノジフェニルアミン 184 g (1.0 モル) および酸で活性化された酸性白土 20 g の混合物に、200℃で窒素雰囲気下で、2時間かけて、攪拌しながら滴下して加え、この混合物を次に更に 1 時間の間 200℃に保持した。トルエンで希釈した後に圧力フィルターを通して反応混合物を濾過し、濾液を減圧下で蒸留し、溶媒および未反応出発材料を無くした。最後に、要求される化合物 286 g が、220~243℃/0.2~0.3 mbar で留去した。

b) 2 a からの化合物 144 g (約 0.5 モル)、 β -メルカプトプロピオン酸 53 g (0.5 モル) およびキシレン 250 ml の混合物を、7.5 ml の水が分離されてしまうまで、窒素雰囲気下で攪拌しながら、水分離器中で還流下で沸騰させた。10 mbar で 170℃の溜温度まで蒸発させることによって、次に溶液を濃縮した。計算値の 94% に相当する、SH 含有率 8.3%

で、2時間の間に亘って、攪拌しながら滴下して加え、温度を更に 1 時間の間 200℃に保持し、トルエンで希釈した後に圧力フィルターを通して反応混合物を濾過し、濾液を減圧で留去させると、溶媒および未反応出発材料が留去し、続いて、主としてモノアルキル化された化合物からなる分画 I (787 g) が 236~255℃/0.3 mbar で、次に主としてジアルキル化された化合物からなる分画 II (530 g) が 268~288℃/0.3~0.5 mbar で留去した。

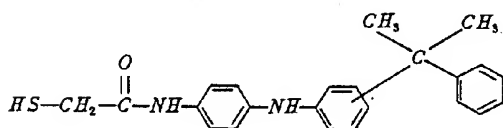
b) 3 a からの分画 I 151 g (約 0.5 モル) β -メルカプトプロピオン酸 53 g (0.5 モル) およびキシレン 250 ml の混合物を、2 b の如く水 (8.0 ml) の分離が完了されるまで反応させ、次に同様の方法で仕上げを行なった。計算値と等しい、SH 含有率 8.4% を有する、ゆっくり結晶化する褐色の樹脂 (188 g) が得られた。

実施例 4

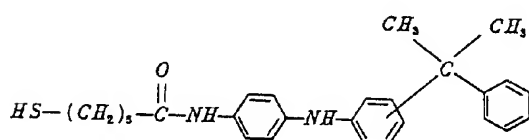


3 a からの分画 II 210 g (約 0.5 モル)、
β-メルカプトプロピオン酸 53 g (0.5 モル)
およびキシレン 300 ml の混合物を、3 b
の如く共に反応させた。水 7.5 ml および計算
値の 97% に相当する、SH 含有率 6.1% を有
する暗褐色の樹脂が得られた。

実施例 5

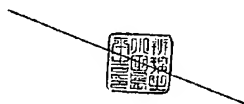


実施例 7



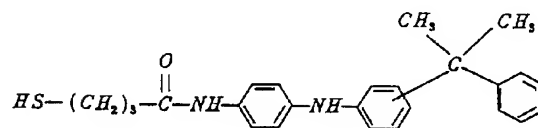
3 a からの分画 I 151 g (約 0.5 モル)、
ε-メルカプトカプロン酸 74 g (0.5 モル)
およびキシレン 300 ml の混合物を、3 b の如
く共に反応させ、次に 1 mbar で 180℃ の溜
温度まで蒸発させて揮発性物質を無くした。計算
値の 95% に相当する、SH 含有率 7.3% を有
する褐色の樹脂が得られた。

実施例 8

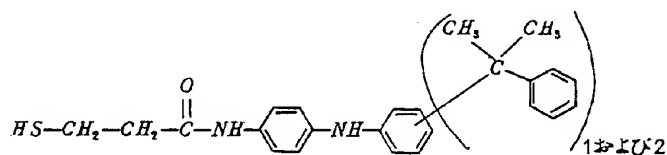


3 a からの分画 I 151 g (約 0.5 モル)、
メルカプト酢酸 46 g (0.5 モル) およびキシ
レン 250 ml の混合物を、3 b の如く反応さ
せ、水 8.5 ml を分離し去った。計算値の 89
% に相当する、SH 含有率 7.8% を有する淡褐
色のゆっくり結晶化する樹脂 188 g が得られ
た。

実施例 6

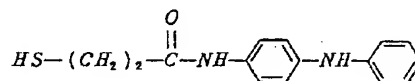


3 a からの分画 I 151 g (約 0.5 モル) お
よび γ-チオブチロラクトン 51 g (0.5 モル)
の混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら 14
0~150℃ まで 5 時間加熱した。生成される淡
褐色の樹脂は、SH 含有率 7.3% を有し、これ
は計算値の 89% に相当した。



実施例 3 a をくり返したが、但し、粗製反応生
成物の分留無しに行なった。かわりに、未反応出
発材料を除去した後、反応生成物 132 g を β-
メルカプトプロピオン酸 41 g と直接縮合させ
た。SH 含有率 7.5% を有する深褐色の樹脂が
得られた。

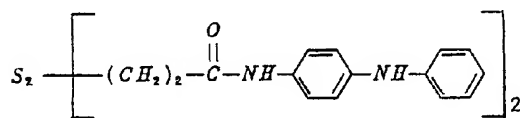
実施例 9



4-アミノジフェニルアミン 184 g (1 モル)、
β-メルカプトプロピオン酸 106 g (1

モル) およびキシレン300mlの混合物を、25乃至30mlの水が留去してしまうまで水を除去しながら、窒素雰囲気下で沸騰させた。冷却後、反応混合物を吸引濾過し、トルエンから再結晶させた: 151g, m. p. 96~98℃、SH含有率計算値11.7%、実測値11.5%。

実施例10

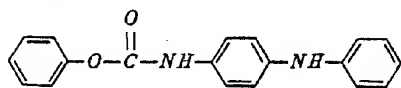


実施例9からのβ-メルカプトカルボンアミド10gをブタノールに溶かし、30%の過酸化水素3.2gを加え、反応混合物を50℃で8時間攪拌した。191~194℃で融解する生成物7.3gが得られた。

S含有率 計算 11.7 実測 11.5%
SH含有率 " 0 " 0.2%

濃縮し、残留物を水およびトルエンの中に吸収させ、相を分離させ、有機相を水で洗って、蒸発によって濃縮した。S含有率6.9% (計算値7.5%) およびSH含有率0.3% (計算値0%) を有する暗色の樹脂が得られた。

実施例13

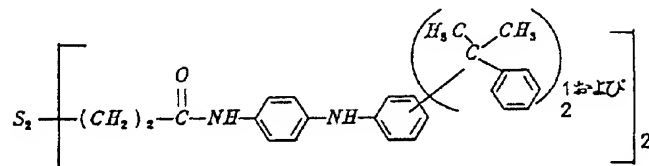


a) クロロギ酸フェニルエステル150g (1モル) の溶液を、4-アミノジフェニルアミン184g (1モル) およびトリエチルアミン110g (1.10モル) のトルエン溶液に、30乃至40℃において、窒素雰囲気下で、攪拌しながら2時間の間に亘って滴下して加えた。30℃で更に4時間後、反応混合物を吸引濾過し、トルエンおよび次に水で完全に洗浄し、乾燥させた: 241g (反応を伴って融解する):

実施例11

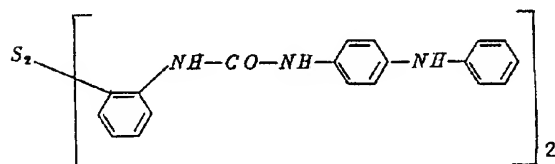
実施例9からのβ-メルカプトカルボンアミド10gをブタノールに溶かし、攪拌しながら50℃で10時間空気でガス化させた。195~198℃で融解し、S含有率11.7% (計算値11.7%) およびSH含有率0.13%を有する生成物が、冷却後に単離された。

実施例12



実施例8からの生成物130gをエタノールに溶かし、45%水酸化ナトリウム溶液30gを冷却しながら少しずつ加えた。ヨウ素38gのエタノール溶液を、20~25℃において、4時間の間に亘ってこの溶液に滴下して加えた。更に30分の後に、この溶液を減圧における蒸発によって

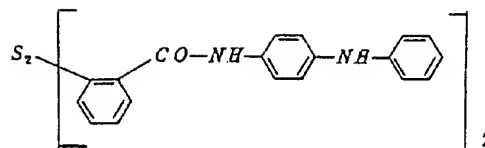
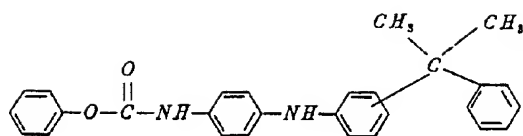
b)



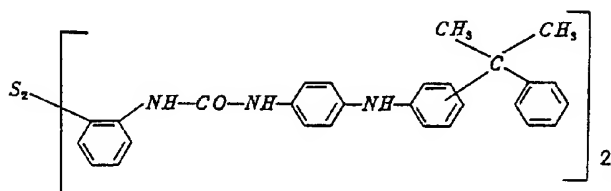
o, o'-ジアミノジフェニルジスルフィド20gおよび13aからのウレタン48.8gを、ジメチルアセトアミド中で100℃まで40乃至50分間加熱し、この溶液をメタノールの中へ注いだ。この工程の中で分離した暗色の凝縮物を除去し、水を透明な溶液の中へ滴下して導入した。淡灰色の結晶39gが分離した。m. p. 119~122℃。

実施例14



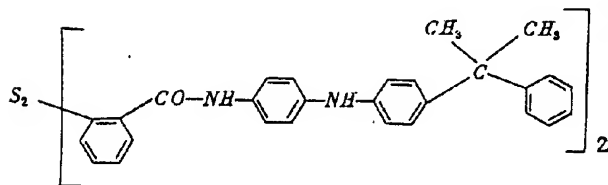


a) 実施例 13 a をくり返したが、但し、4-アミノジフェニルアミンのかわりに実施例 3 a 分画 I のアミンを使用した。NMR 解析に従うと、上記のウレタン、m. p. 116~119℃が得られた。



b) 13 a のかわりに 14 a からのウレタンを用いて実施例 13 b) をくり返した。分析によると、上記の式に相当する尿素が得られた。

実施例 15



4-アミノジフェニルアミンを用いるかわりに実施例 3 a 分画 I のアミンを用いて、実施例 15 をくり返した。脆い非結晶性の生成物 120 g が単離されたが、この生成物の分析は計算値と一致するものではなかった。

実施例 17

NBR 脂 (分子量 1900、23% アクリロニトリル) 60 重量% および実施例 12 からのジスルフィドージアミド 40 重量% の混合物を、窒素雰囲気下で 230℃まで 10 分間加熱した。この修飾された油を、トルエン/エタノールからの 3 回の再結晶によって精製した。再結晶された油の収率は、出発材料の合計を基準として 57% であった。再結晶された修飾済 NBR 油のイオウ含

ジチオサリチル酸クロリド (ジチオサリチル酸およびチオニルクロリドから製造) 45 g (0.13 モル) のトルエン中の溶液を、4-アミノジフェニルアミン 48.6 g (0.264 モル) およびトリエチルアミン 31.5 g (0.315 モル) のトルエン/ジメチルアセトアミド中の溶液の中へ、30~40℃において 1 時間の間に亘って滴下して導入し、混合物を 30℃で更に 2 時間攪拌した。m. p. 225~226℃の結晶 56 g が、吸引濾過および水とトルエンによる洗浄の後に残された。

実施例 16

有率は 2.9% であったが、実施例 12 からの生成物の NBR 油に対する実質的に定量的な結合に相当している。

実施例 18

ポリブタジエン油 (分子量 2100、1,4-成分の割合は 97%) 53 重量% および実施例 14 からの生成物 47 重量% の混合物を実施例 17 の如く反応させ、再結晶によって精製した。得られた再結晶された修飾済ポリマーの収率は、出発材料の合計を基準として 70% であった。このもののイオウ含有率は 3.0% であったが、実施例 14 からの生成物のポリブタジエン油に対する、およそ 90% の結合に相当している。

実施例 19

ブタジエン 72% およびアクリロニトリル 28% からなる NBR ゴムを、次の組成を使用して、安定剤の存在下で加硫させた：

100.00重量部 NBR

0.75	〃	ステアリン酸
3.0	〃	酸化亜鉛
1.5	〃	メルカプトシラン
2.5	〃	脂肪酸および脂肪酸エステル類の混合物
30.0	〃	沈降シリカ
30.0	〃	仮焼カオリン
0.25	〃	イオウ顆粒、80%
2.5	〃	テトラメチルチウラムジスルフィド
2.0	〃	ジベンゾチアジルスルフィド
4.0	〃	メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩
10.0	〃	チオエーテル
2.0	〃	老化防止剤A～D

A = ジスチリルジフェニルアミン

B = ドイツ特許公開第2 735 178号の1

5頁の要約からの比較生成物No. II

C = 本発明に従う実施例10からの生成物

D = 本発明に従う実施例12からの生成物



	A	B	C	D
ムーニースコーチング120℃(分)	18.2	7	15.7	15.3
バルカメーターt ₁₀ (分)	2.4	2.3	2.4	2.4
170℃ t ₇₀ (分)	3.4	3.1	4.1	3.4
加硫 20' 170℃	標準値 II			
引張強度(MPa)	18.4	18.3	18.9	17.8
破壊時の伸び%	585	630	545	565
硬度 RT シェア A	59	55	57	59
熱空気エージング 150℃	現状炉3 および5日			
3日後の破壊時の残留伸び(%)	92	70	81	89
5日後の破壊時の残留伸び(%)	63	42	50	59
モーター燃料C 中48時間40℃のエージング、真空下40℃における48時間の再乾燥、引き続き熱空気エージング135℃、現状炉7 および11日				
7日後の破壊時の残留伸び(%)	11	33	66	73
11日後の破壊時の残留伸び(%)	4	21	51	60

上記の結果は次のことを示す。

- 1) ドイツ特許公開第2 735 178号に従う比較生成物Bは、公知の老化防止剤Aと比較して、スコーチング時間を甚だしく短縮させる。
- 2) 本発明に従う生成物CおよびDは、Aと比較して、スコーチング時間の短縮を実質的に全くもたらさない。
- 3) Bによって提供される耐老化性は、モーター燃料C中でのエージングとそれに続く熱空気エージングはAと比較してBの優位性を示しているが、通常の熱空気エージングの条件下では、市販の生成物Aの耐老化性よりも実質的に劣る（破壊時の伸びの急速な減損）。
- 4) 本発明に従う生成物CおよびDは、単純な熱空気エージングのもとで、Aを用いて得ることのできる耐老化性に近づき、或いは実質的に到達する。CおよびDは、燃料中でのエージングとそれに続く熱空気エージングの条件

下では、AおよびBの両方よりも優れていることが見出される。その場合の破壊時の伸びは、Bにおけるよりもかなり高く、殊にAにおけるよりも高い。

5) 単純な熱空気エージングの条件下でCおよびDに対して得られる値は、抽出によるエージングの後に測定される値と殆ど異ならず、従って、高い%の老化防止剤が化学的に結合されていると結論しなければならない。

Bに対する値は、熱空気エージングの後よりも抽出エージングの後の方がかなり低いが、これは明らかに老化防止剤のわずかとは言えない部分が洗い出されたためである。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャ
フト

代理人 弁理士 小田島 平 吉

